

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 64[1989]-40948

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Co., Custom Division
P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43329

[stamp:]

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION SHO 64[1989]-40948

Int. Cl. ⁴ :	G 03 G 5/06
Sequence No. for Office Use:	7381-2H
Application No.:	Sho 62[1987]-197736
Application Date:	August 7, 1987
Publication Date:	February 13, 1989
No. of Invention:	1 (Total of 19 pages)
Examination Request:	Not requested

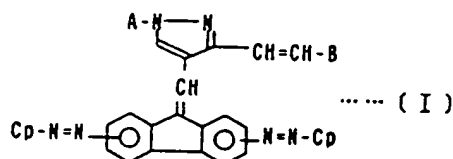
ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Inventor:	Kazuhiro Enomoto, c/o Mitsubishi Paper Mills, Ltd. Kyoto Plant, 1-6-6 Kaiden, Nagaokakyo-shi, Kyoto-fu
	Kozo Haino, c/o Mitsubishi Paper Mills, Ltd. Kyoto Plant, 1-6-6 Kaiden, Nagaokakyo-shi, Kyoto-fu
Applicant:	Mitsubishi Paper Mills Ltd. 3-4-2 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

[Attached amendments have been incorporated into text of translation.]

Claims

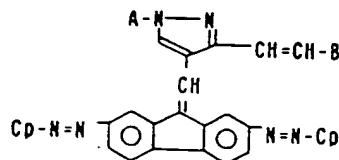
1. Electrophotographic sensitive material characterized by having a photosensitive layer containing an azo pigment represented by the following general formula [I] on a conductive substrate:



(in the formula, A and B are aryl groups which may have substituents, heterocyclic ring groups which may have substituents, or alkyl groups, and Cp is a coupler residual group).

2. An electrophotographic sensitive material of Claim 1, wherein the photosensitive layer contains carrier transfer and generating substances, and the carrier generating substance is an azo pigment represented by the general formula [I].

3. An electrophotographic sensitive material of Claim 1, wherein the azo pigment represented by the general formula [I] is a compound represented by the following structural formula:



(in the formula, A, B and Cp are same as those in Claim 1).

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to an electrophotographic sensitive material. In particular, it pertains to a novel electrophotographic sensitive material having an azo-pigment-containing sensitive layer.

Furthermore, it pertains to a highly durable electrophotographic sensitive material which is highly sensitive and suitable for repeated use.

Prior art and problems thereof

Previously, as an electrophotographic sensitive material, there have been those widely known materials having photosensitive layers containing inorganic photoconductors such as selenium, zinc oxide, cadmium sulfide, etc., as a main component.

However, those materials are not necessarily satisfactory with respect to sensitivity, thermal stability, moisture resistance, durability, etc., and furthermore, selenium and cadmium sulfide are toxic, causing manufacturing and handling restrictions.

On the other hand, electrophotographic sensitive materials having photosensitive layers containing organic photoconductive compounds as a main component have been noted in recent years

because of various advantages such as relatively easy manufacturing, thermal stability better than that of selenium sensitive materials, etc.

As such an organic photoconductive compound, poly-N-vinylcarbazole has been well-known, and its charge transfer complex with a Lewis acid such as 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, etc., is used as a main component in a photosensitive layer of an electrophotographic sensitive material, which is not necessarily satisfactory with respect to sensitivity and durability.

On the other hand, those separated function sensitive materials of lamination and dispersion types allowing separate substances to perform carrier generation and carrier transfer functions have advantages of wide selection ranges for individual materials and relative ease of manufacturing electrophotographic sensitive materials having optional characteristics with respect to electrophotography characteristics such as charge characteristics, sensitivity, durability, etc.

Various carrier generation and carrier transfer substances have been proposed previously.

For example, there is a previous example of a practically applicable electrophotographic sensitive material having a photosensitive layer containing a combination of a carrier generation layer comprising amorphous selenium and carrier transfer layer comprising poly-N-vinylcarbazole as a main component.

However, the carrier generator layer comprising amorphous selenium has a shortcoming of inferior durability.

Furthermore, the use of various organic dyes and pigments as

a carrier generation substance has been proposed, and for example, Japanese Kokoku Patent No. Sho 48[1973]-30513, Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 52[1977]-4241 and Sho 54[1979]-46558 and Japanese Kokoku Patent No. Sho 56[1981]-11945 disclose electrophotographic sensitive materials having photosensitive layers containing monoazo and bisazo pigments.

However, these azo pigments are not necessarily satisfactory with respect to characteristics such as sensitivity, residual potential, stability in the case of repeated usage, etc. Furthermore, they also limit the selection range of carrier transfer substances. Therefore, no material satisfying a wide range of demands of electrophotography sufficiently had been developed to date.

Objective of the invention

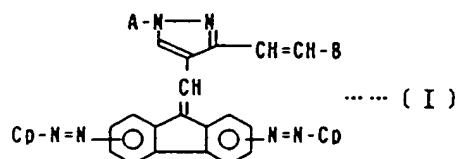
The objective of this invention is to provide an electrophotographic sensitive material containing an azo pigment which is stable against heat and light and has an excellent carrier generation ability.

Another objective of this invention is to provide a durable electrophotographic sensitive material having high sensitivity and small residual potential with no changes in these characteristics after repeated use.

Still another objective of this invention is to provide an electrophotographic sensitive material containing an azo pigment which works effectively as a carrier generating substance together with a carrier transfer substance selected from a wide range of substances.

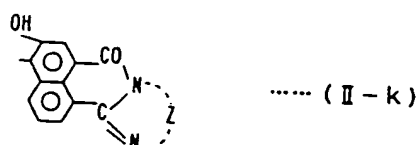
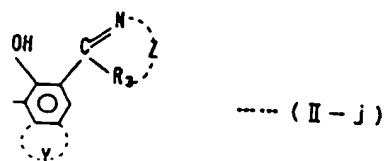
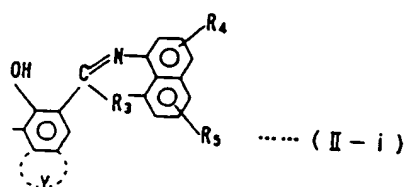
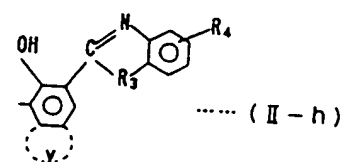
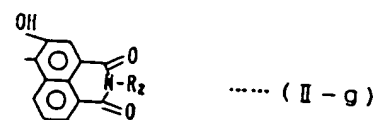
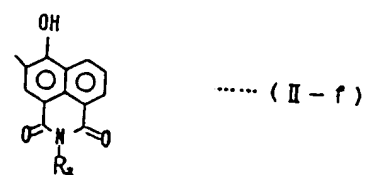
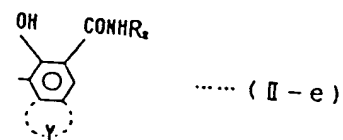
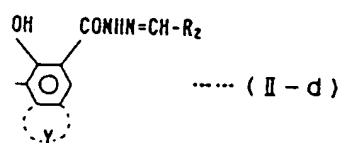
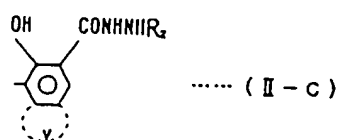
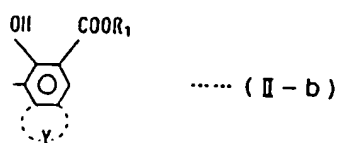
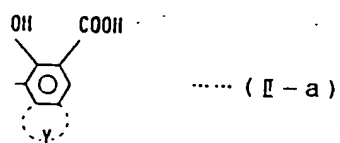
Configuration of the invention

The inventors of the present invention studied diligently to accomplish those objectives. As a result, they found that azo pigments represented by the following general formula [I] could work as an effective component of sensitive materials and arrived at the current invention.



(In the formula, A and B are aryl groups which may have substituents, heterocyclic groups which may have substituents, or alkyl groups, and Cp is a coupler residual group.)

In the above formula, Cp shows a residual group of a coupler allowed to react with the diazo group, and specific examples of such a coupler residual group preferably have the structures shown by the following general formula [II].



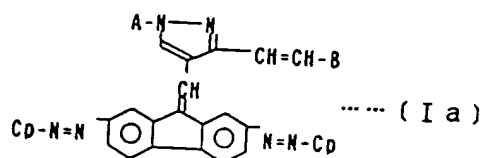
(In the formula, Y is an atomic group required for forming a polycyclic aromatic ring such as a naphthalene or anthracene ring, etc., or heterocyclic ring such as carbazole, benzocarbazole, dibenzofuran ring, etc., by condensation with a benzene ring, R₁ is an alkyl group which may have a substituent (e.g., methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, amyl, 1-octyl, benzyl, p-chlorobenzyl, 3,4-dichlorobenzyl, p-methylbenzyl, 2-phenylethyl, α -naphthylmethyl, β -naphthylmethyl, etc.) or aryl group (e.g., phenyl, tolyl, xylyl, biphenyl, chlorophenyl, dichlorophenyl, bromophenyl, methoxyphenyl, ethoxyphenyl, butoxyphenyl, phenoxyphenyl, nitrophenyl, cyanophenyl, hydroxyphenyl, carboxyphenyl, N,N-dimethylaminophenyl, α,α,α -trifluoromethylphenyl, methylthiophenyl, α -naphthyl, β -naphthyl, etc.), R₂ is R₁ or heterocyclic group (e.g., thiazolyl, 5-nitrothiazolyl, carbazolyl, indolyl, pyrrolyl, acridyl, benzo(b)thiophenyl [sic], benzimidazolyl, oxazolyl, chlorooxazolyl, triazolyl, piperidyl, pyridyl, xylinolyl group, etc.), R₃ is O, S or -NH-, and R₄ and R₅ are hydrogen atoms, alkyl groups which may have substituents, nitro groups, methoxy groups, ethoxy groups, acetyl groups, cyano groups or halogen atoms.


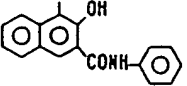

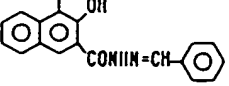

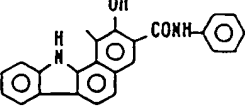

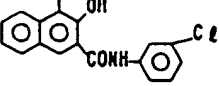

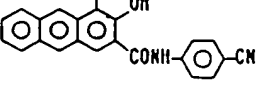
Z is a cyclic hydrocarbon required to form a 5- or 6-membered ring.)

Specially, in this invention, an azo pigment represented by the general formula [I] is used as a photoconductive substance consisting the photosensitive layer of an electrophotographic sensitive material; furthermore, only the excellent carrier generation ability of the azo pigment of this invention is utilized, and the azo pigment is used as a carrier generation


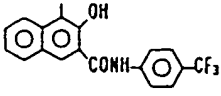

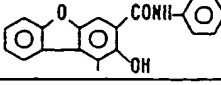

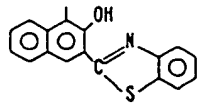

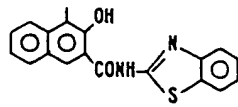

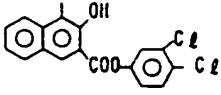
substance in a so-called separated function type electrophotographic sensitive material where the carrier generation and transfer are carried out separately in different substances. Consequently, the electrophotographic sensitive material prepared has excellent film physical properties, electrophotography characteristics such as charge cohesion force, sensitivity, residual potential, etc., showing no fatigue deterioration after repeated usage, and exhibiting no changes in those characteristics by heat or light, but stable characteristics. As a specific example of azo pigments represented by the above general formula and useful in this invention, there are, for example, those having the following structural formulae, but, the azo pigments of this invention are not necessarily restricted to those compounds.


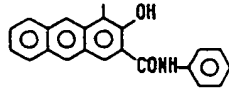

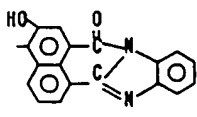

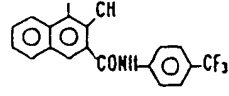
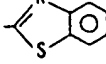
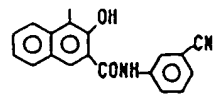
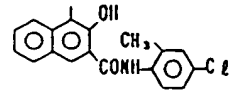
Azo pigment examples


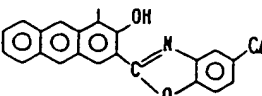


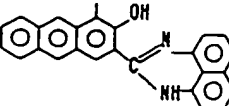


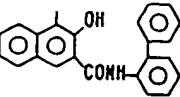


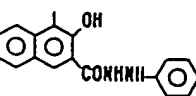


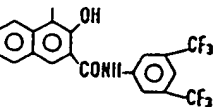




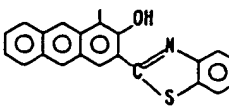


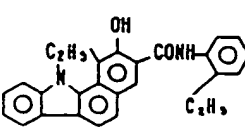


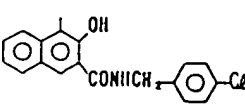


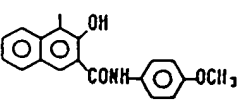


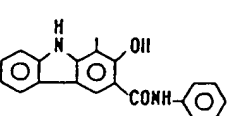
例示アゾ顔料①	A	B	C D
1	-CH ₃		
2	-CH ₃		
3	-CH ₃		
4	-CH ₃		
5	-CH ₃		


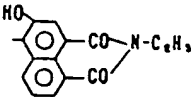


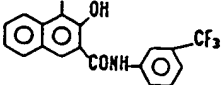

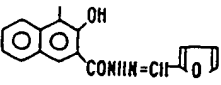


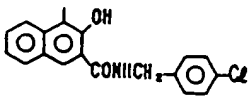


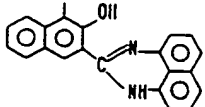
Key: 1 Azo pigment example

例示アソ原料	A	B	C D
6	-Cl ₂		
7	-CH ₃		
8	-Cl ₂		
9	-CH ₃		
10	-CH ₃		

例示アソ原料	A	B	C D
11	-CH ₃		
12	-CH ₃		
13	-CH ₃		
14	-CH ₃		
15	-CH ₃	-C ₂ H ₅	

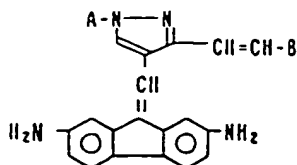
例示アゾ顔料	A	B	C D
16	$-\text{C}_2\text{H}_5$		
17			
18			
19			
20			

例示アゾ顔料	A	B	C D
21			
22			
23			
24			
25			

1 例示アゾ顔料	A	B	C D
37	$-\text{CH}_3$		
38			
39		$-\text{C}_2\text{H}_5$	
40			
41			

Key: 1 Azo pigment example

Those azo pigments represented by the general formula [I] can be synthesized easily by carrying out the azo derivative formation reactions of divalent amino compounds represented by the following formula:



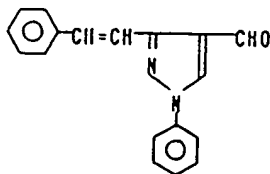
by using conventional procedures and subsequently coupling with corresponding couplers in the presence of a base or alternatively isolating the above divalent amino compounds in the form of diazonium fluoroborate or zinc chloride salts and subsequently carrying out the coupling reactions in a suitable solvent (e.g., N,N-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, ethanol or dioxane) in the presence of organic or inorganic base.

The method for synthesizing a typical example of the azo pigments of this invention is explained as follows.

Synthetic example (Azo pigment example No. 20)

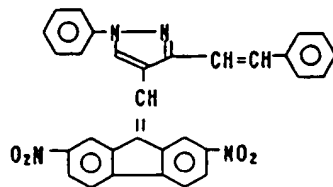
(1-1) The reaction of Equimolar amounts of benzalacetone and phenylhydrazine is carried out in ethanol in the presence of a trace of glacial acetic acid to obtain benzalacetone phenylhydrazone (m.p. 161.5-163.0°C). The hydrazone prepared is converted to a pyrazole compound shown by the following structural formula by using phosphorus oxychloride and dimethylformamide.

(Recrystallization solvent: ethanol)



(m.p.: 129.5-131.0°C)

(1-2) The pyrazole compound prepared in an aldehyde form as described above and 2,7-dinitrofluorene [sic; dinitrofluorene] are refluxed by heating in n-butyl alcohol in the presence of a small amount of piperidine. The precipitates showing orange color when hot are collected by filtration, washed thoroughly with methanol and subsequently hot acetone to obtain a dinitro compound represented by the following structural formula almost quantitatively.



(m.p.: 298.5-300°C)

(1-3) The dinitro compound prepared as described above is reduced in glacial acetic acid and reducing iron [sic] to obtain

a diamino derivative (m.p.: 308-309.5°C) of the above compound of the above structural formula.

Ethanol was used as a recrystallization solvent.

An IR spectrum of the diamino derivative prepared as described above is shown in Figure 1 (KBr pellet method).

(1-4) To a slurry solution of 0.9 g of the above diamino derivative, 10 cc of 1N hydrochloric acid and 10 cc of dimethylformamide, a solution of 0.32 g of sodium nitrite dissolved in a minimal amount of water was added while cooling with ice, and the reaction was carried out for about 2 h.

Subsequently, activated carbon was added and filtered to obtain a diazonium salt solution.

As a coupling component, 1.7 g of 2-hydroxy-N-[3,5-di(α,α,α -trifluoromethyl)phenyl]-3-naphthamide (m.p. of 236.5-239°C) and 4.0 g of triethanolamine dissolved in 100 mL of dimethylformamide and cooled to 0-5°C.

Subsequently, the above diazonium salt solution was added in drops to the coupler solution, the blue-black paste-like solution formed was maintained at 0-10°C and stirred for 3 h. The precipitates formed were collected by filtration, washed with acetone, thoroughly with hot water, then repeatedly with hot acetone, and dried at 80°C for about 5 hrs to obtain 1.72 (g) of a black powder with a light metallic luster.

The decomposition point was 350°C or higher.

Other examples of the azo pigments of this invention can be prepared similarly to the above synthetic example.

The electrophotographic sensitive material of this invention has a photosensitive layer containing one or more kinds of the azo pigments represented by the general formula [I]. Such a

photosensitive layer is known to be prepared in various forms, and the photosensitive layer of the electrophotographic sensitive material of this invention may be any of those forms. In general, the photosensitive layers are those of the following types.

- (1) Photosensitive layer comprising azo pigments.
- (2) Photosensitive layer with azo pigments dispersed in a binder.
- (3) Photosensitive layer with azo pigments dispersed in a known charge transfer substance.
- (4) A photosensitive layer of (1)-(3) is used as a charge generation layer, and a charge transfer layer containing a known charge transfer substance is laminated over it to form a photosensitive layer.

The azo pigments represented by the general formula generate charge carriers with an extremely high efficiency by absorbing light. The carrier generated may be moved through the azo pigment, but preferably it is moved through a known charge transfer substance as a medium. With respect to this point, the use of photosensitive layers of the forms of (3) and (4) is preferable.

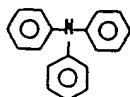
The charge transfer substances can be classified generally to two kinds, that is, electron transfer substances and hole transfer substances, either of which are usable in the photosensitive layer of the sensitive material of this invention, and a mixture of the same function or different functions is also usable. As electron transfer substances, there are electron-withdrawing compounds having electron-withdrawing groups such as nitro group, cyano group, ester group, etc. Specific examples are, for example, nitrofluorenone compounds such as

2,4,7-trinitrofluorenone, 2,4,5,7-tetranitrofluorenone, etc., compounds such as tetracyanoquinodimethane, tetracyanoethylene, 2,4,5,7-tetranitroxanthone, 2,4,8-trinitrothioxanthone, etc., and polymers of these electron-withdrawing compounds.

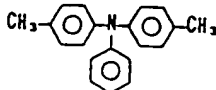
Furthermore, as a hole moving medium, there are electron donor organic photoconductive compounds as follows.

Aromatic amine compounds

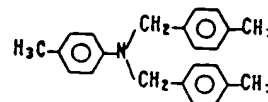
1-1)



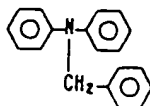
1-2)



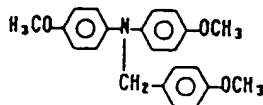
1-7)



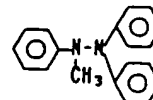
1-3)



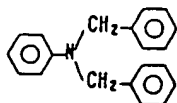
1-4)



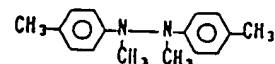
1-8)



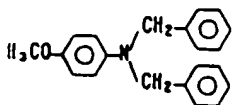
1-5)



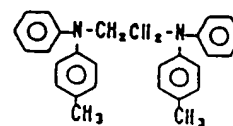
1-9)



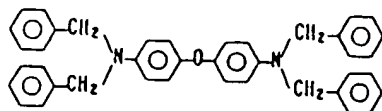
1-6)



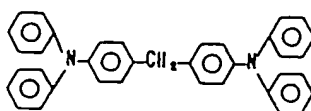
1-10)



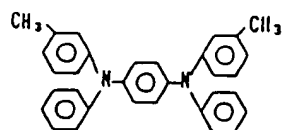
1-11)



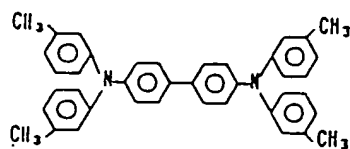
1-12)



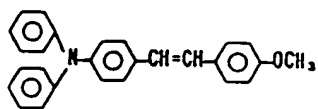
1-13)



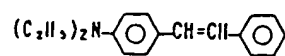
1-14)



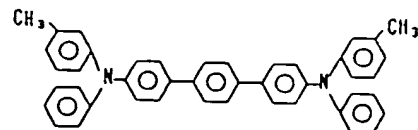
1-18)



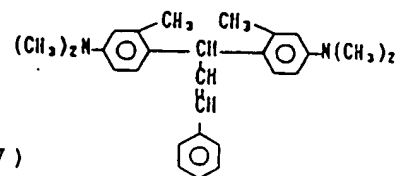
1-19)



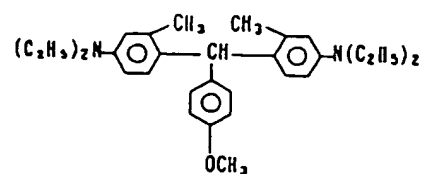
1-15)



1-16)

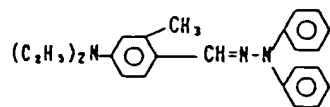


1-17)

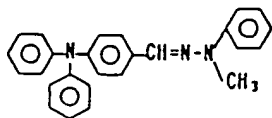


Hydrazone compounds

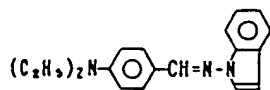
2-1)



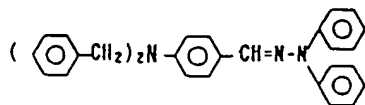
2-2)



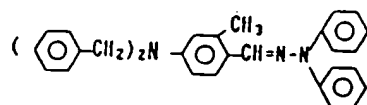
2-3)



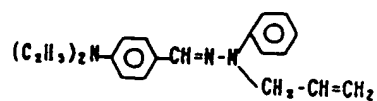
2-4)



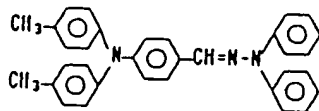
2-5)



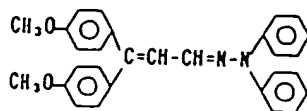
2-6)



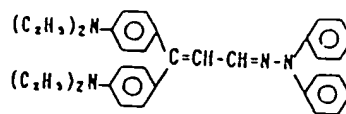
2-7)



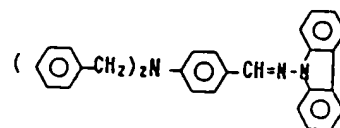
2-8)



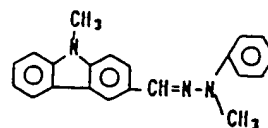
2-9)



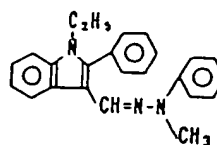
2-10)



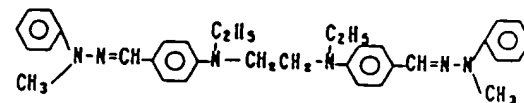
2-11)



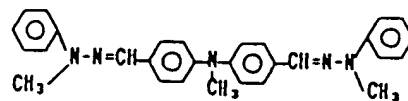
2-12)



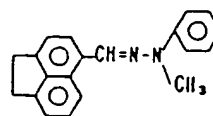
2-13)



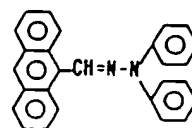
2-14)



2-15)

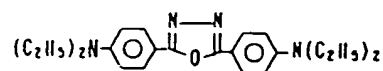


2-16)

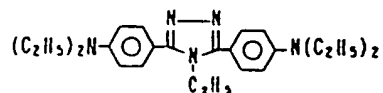


Heterocyclic ring compounds

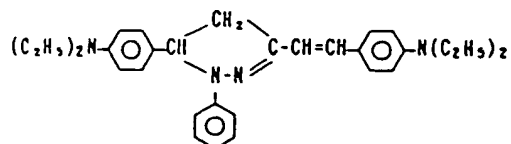
3-1)



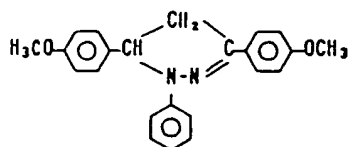
3-2)



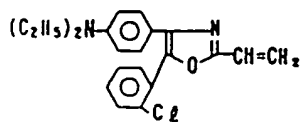
3-3)



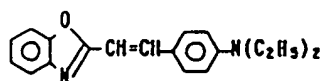
3-4)



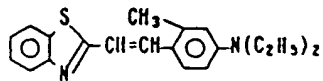
3-8)



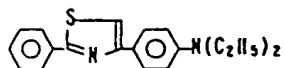
3-9)



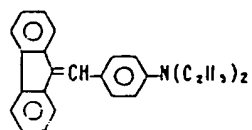
3-10)



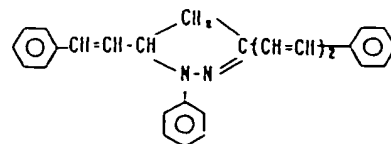
3-11)



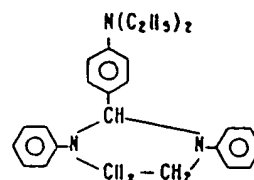
3-12)



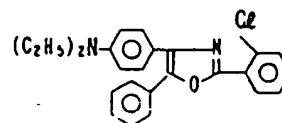
3-5)



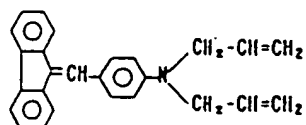
3-6)



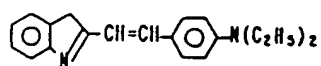
3-7)



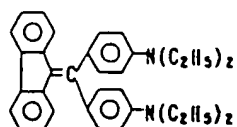
3-13)



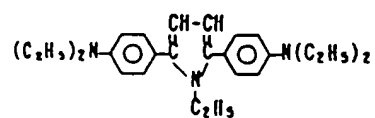
3-14)



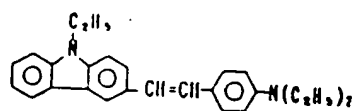
3-15)



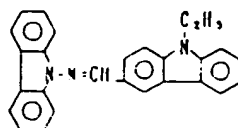
3-16)



3-17)



3-18)



In addition there are usable polymers such as poly-N-vinylcarbazole, halogenated poly-N-vinylcarbazole, polyvinylpyrrole, polyvinylanthracene, polyvinylacridine, polyglycidylcarbazole, polyvinylacenaphthylene, ethylcarbazole-formaldehyde resin, etc.

The carrier transfer substance is not necessarily limited to those described here, and one, or more kinds of carrier transfer substances may be used simultaneously.

The electrophotographic sensitive material of this invention may be manufactured by using a conventional method.

For example, an electrophotographic sensitive material having a photosensitive layer of (1) described above may be prepared by coating a liquid mixture prepared by dissolving or dispersing an azo pigment represented by the general formula [I] in a suitable medium is coated on a conductive substrate, dried and allowed to form a photosensitive layer of generally some 0.1 μm to several 10 μm thick.

As a coating liquid preparation medium, there are strongly basic solvents for dissolving azo pigments such as n-butylamine, ethylenediamine, etc.; ethers such as tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, etc.; ketones such as methyl ethyl ketone, cyclohexanone, etc.; aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, etc.; non-protic polar solvents such as N,N-dimethylformamide, acetonitrile, N-methylpyrrolidone, dimethyl sulfoxide, etc.; alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, etc.; esters such as ethyl acetate, methyl acetate, methyl Cellosolve, etc.; and chlorinated hydrocarbons such as dichloroethane, chloroform, etc., which can disperse azo pigments.

If the medium selected is for dispersing an azo pigment, the azo pigment used is required to be in its microparticle form having a particle size of below 5 μm , preferably 3 μm and optimally 1 μm .

Furthermore, as a conductive substrate on which the photosensitive layer is formed, any of those substrates used in known electrophotographic sensitive materials may be used.

Specific examples are metal drum or sheet of aluminum, copper, etc., laminates of metal foil and vapor deposition materials.

Furthermore, there are plastic films, plastic drums, paper, etc., treated to become conductive by coating a conductive substance such as metal powder, carbon black, copper iodide, polymeric electrolytes, etc., with a suitable binder.

In addition, there are conductive sheets and drums of plastics prepared to contain conductive substances such as metal powder, carbon fiber, carbon black, etc.

If a binder is dissolved in a coating liquid used to form a photosensitive layer of the above type (1), it is possible to produce an electrophotographic sensitive material containing a photosensitive layer of the above type (2).

In this case, the medium of the coating liquid can preferably dissolve the binder added.

As a binder, there are polymers and copolymers of vinyl compounds such as styrene, vinyl acetate, acrylate, methacrylate, etc.; and various other polymers such as phenoxy resin, polysulfone, polyallylate, polycarbonate, polyester, cellulose ester, cellulose ester [sic], butyryl resin, epoxy resin, acrylic polyol resin, etc.

The amount of such a binder to be used is generally in the range of 0.1-5 times by weight of the amount of the azo pigment used.

Incidentally, when this type of a photosensitive layer is to be prepared, the azo pigment used is preferably present inside the binder in the form of small microparticles of less than 3 μm , preferably less than 1 μm .

Similarly, an electrophotography material having a photosensitive layer of the above type (3) can be prepared by dissolving a charge transfer medium in a coating liquid to form a photosensitive layer of the above type (1).

As a charge transfer medium, those examples described above are all usable.

Except in the case of polyvinylcarbazole, polyglycidylcarbazole, etc., which are also usable as a binder, the use of a binder is preferable for other charge transfer medium.

As a binder, those examples described above are also usable.

In this case, the amount of a binder to be used is generally in the range of 0.5-100 times by weight of the amount of the azo pigment used, and furthermore, the amount of a charge transfer medium to be used is generally in the range of 0.2-3.0 times by weight, preferably 0.3-1.2 times by weight, of the amount of the binder used. If the charge transfer medium is also usable as a binder, the amount is generally in the range of 1-10 times by weight of the amount of the azo pigment used.

Similarly to the photosensitive layer of the type (2) described above, the azo pigment used in this type of a

photosensitive layer is also dispersed in the form of microparticles in the charge transfer medium and binder.

If a charge transfer medium is dissolved in a suitable medium to form a coating liquid, which is coated over a photosensitive layer of the type (1)-(3) and dried to form a charge transfer layer, an electrophotographic sensitive material having a photosensitive layer of the type (4) can be prepared.

In this case, the photosensitive layer of the type (1)-(3) has a role of a charge generation layer. The charge transfer layer is not necessarily laminated over the charge generation layer, and it may be installed between the charge generation layer and conductive substrate.

However, considering durability, the former method is preferable.

The formation of a charge transfer layer is carried out by carrying out similar procedures as those used to form a photosensitive layer of the type (3). Specifically, the coating liquid for forming a photosensitive layer of the type (3) with the azo pigment removed may be used for coating.

In general, the thickness of such a charge transfer layer is in the range of 5-50 μm .

The photosensitive layer of the electrophotographic sensitive materials of the present invention can contain sensitizer.

As a suitable sensitizer, there are, for example, Lewis acids and dye pigments forming charge transfer complexes with organic photoconductive substances.

Specific examples of Lewis acids are, for example, quinones such as 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone, 2-methylantraquinone,

1-nitroanthraquinone, 1-chloro-5-nitroanthraquinone, 2-chloroanthraquinone, phenanthroquinone, etc.; aldehydes such as 4-nitrobenzaldehyde, etc.; ketones such as 9-benzoylanthracene, indanedi-one, 3,5-dinitrobenzophenone, 3,3',5,5'-tetranitrobenzophenone, etc.; acid anhydrides such as phthalic anhydride, 4-chloronaphthalic anhydride, etc.; cyano compounds such as tetracyanoethylene, terephthalamonodinitrile, 4-nitrobenzalmalonitrile, etc.; and electron withdrawing compounds such as 3-benzal-phthalide, 3-(α -cyano-p-nitrobenzal)phthalide, 3-(α -cyano-p-chlorobenzal)phthalide, etc.

As a dye, there are, for example, triphenylmethane dyes such as Methyl Violet, Brilliant Green, Crystal Violet, etc.; thiazine dyes such as Methylene Blue, etc.; quinone dyes such as quinizarine, etc.; cyanine dyes, pyrylium salts, thiapyrylium salts, benzopyrylium salts, etc.

In addition, it may contain inorganic photoconductive microparticles of selenium, selenium-arsenic alloy, etc.; organic photoconductive pigments such as copper-phthalocyanine pigments, perylene pigments, etc.

Furthermore, to improve film formation properties, flexibility and mechanical strength, the photosensitive layer of the electrophotographic sensitive material may contain a plasticizer. As a specific examples of such plasticizer, there are compounds such as phthalates, phosphates, epoxy compounds, chlorinated paraffin, chlorinated fatty acid esters, alkylated naphthalene, etc.

Furthermore, if necessary, the material may have a bonding layer, intermediate layer, insulating protective layer for the photosensitive layer, etc.

The sensitive material of this invention to use an azo pigment is highly sensitive, shows good color sensitivity, little fluctuation in sensitivity and charging properties in the case of repeated use, and its photofatigue is small, providing excellent durability.

Furthermore, the sensitive material of this invention is applicable to not only electrophotography copiers but also various other fields of electrophotography such as sensitive material for printers using lasers, cathode ray tubes (CRT) or light-emitting diodes (LED) as light sources.

Application examples

This invention is explained specifically in detail by using application examples as follows. However, this invention is not necessarily limited to these application examples as long as it does not depart from the spirit of the invention.

Application Example 1

On a conductive substrate comprising an aluminum foil-laminated polyester film (Daido Kako Albet 85 and aluminum film thickness of 10 μm), an azo pigment dispersion prepared by mixing 2 g of the azo pigment example No. 27, 1 g of butyryl resin (Denki Kagaku Kogyo, K-3000) and 100 mL of tetrahydrofuran in a paint conditioner for one hour was coated over the middle layer

so that the film thickness after drying was $0.3\ \mu\text{m}$ and dried to form a carrier generation layer. Furthermore, a solution of 5 g of N,N-dibenzylaminobenzaldehyde-1,1-diphenylhydrazone and 6 g of polyacrylate resin in 50 mL of monochlorobenzene was coated in a dry thickness of $19\ \mu\text{m}$ and dried to form a carrier transfer layer, thus forming an electrophotographic sensitive material of this invention. After storing the prepared sensitive material in a dark place at 30°C for one week, the electrophotographic sensitive material was placed in a electrostatic paper tester, Model SP-428 (Kawaguchi Denki Seisakusho) to carry out the following characteristic tests.

Specifically, a voltage of $-6\ \text{kV}$ was applied from a capacitor for 5 sec to carry out corona discharge to charge the photosensitive layer, the potential V_0 ($-V$) at the time and amount of exposure $E_{\frac{1}{2}}$ ($\text{lux}\cdot\text{sec}$) required to attenuate the surface potential of the photosensitive layer to $\frac{1}{2}$ by irradiating it with a halogen lamp with the surface illumination intensity of 30 lux were determined.

Furthermore, the surface potential, that is, residual potential E_{s0} ($-V$) after light exposure with the amount of light exposure of $50\ \text{lux}\cdot\text{sec}$ was also determined. The same measurement was repeated 500 times. Incidentally, the residual potential was eliminated to 0 by using a tungsten lamp as a light source and irradiating at 300 lux for 0.3 sec.

The results obtained are shown in Table I.

Table I

	① 第1回目	② 第500回目
V ₀ (-V)	960	940
E _{1/2} (lux · sec)	1.4	1.4
E ₅₀ (-V)	0~5	0

Key: 1 First measurement
2 500th measurement

Application Examples 2-10

The same procedures as those used in the Application Example 1 were carried out except that the azo pigment examples Nos. 1, 4, 6, 11, 12, 21, 27, 35 and 40 were used as a carrier generation substance to obtain the total of 9 kinds of the electrophotographic sensitive material of this invention. The same characteristic tests as those used in the application example 1 were also carried out.

The results obtained are shown in Table 2

Table II

実 施 例 (1)	アゾ顔料 (2)	(3) 第 1 回 目			(4) 第 1000 回 目		
		V ₀ (-V)	E _{1/2} (lux · sec)	E ₉₀ (-V)	V ₀ (-V)	E _{1/2} (lux · sec)	E ₉₀ (-V)
	(5)						
2	例示アゾ顔料 No. 1	870	4.9	25	860	4.8	40
3	" No. 4	890	3.8	15	870	3.9	25
4	" No. 6	915	2.2	10	900	2.2	15~20
5	" No. 11	850	4.8	25~30	810	5.0	40~45
6	" No. 12	810	3.2	20	800	3.3	35~40
7	" No. 21	870	5.4	15	850	5.6	50
8	" No. 27	900	1.8	10	880	1.7	20
9	" No. 35	820	1.3	0~5	790	1.3	5~10
10	" No. 40	790	2.2	0~5	740	2.1	5

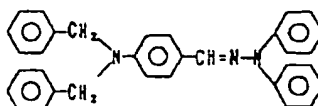
Key: 1 Application Example No.
 2 Azo pigment
 3 First measurement
 4 1000th measurement
 5 Azo pigment example

Application Example 11

To 50 mL of tetrahydrofuran containing 2 g of polyacrylate resin (Unitika), 2 g of the azo pigment example No. 20 were added and dispersed in a paint conditioner for about 3 h. Subsequently, 150 mL of tetrahydrofuran were added and mixed again to prepare a

dispersion, which was coated over the outer surface of an aluminum drum 60 mm in diameter in a thickness of 0.4 μm after drying and dried to obtain a carrier generation layer.

Subsequently, a solution of 10 g of N,N-dibenzylaminobenzaldehyde-1,1-diphenylhydrazone represented by the following structural formula:



and 12 g of polycarbonate resin (Teijin Kasei Panlite K-1300) in 100 mL of 1,2-dichloroethane was coated over the carrier generation layer in a thickness of 15 μm after drying and dried to obtain a carrier transfer layer, thus, forming an electrophotographic sensitive material of the current invention.

The electrophotographic sensitive material prepared was installed in a modified commercially available electrophotography copier, and copies of images were formed. As a result, it was possible to obtain high contrast and clear copied images faithfully reproducing the originals.

Furthermore, the copying was repeated 1000 times, but the copy prepared last was found to be same as the first copy.

Application Example 12

The electrophotographic sensitive material drum prepared in Application Example 11 was used to measure a reflection spectrum in a spectrophotometer (Shimazu UV-365) equipped with an integrator, and the maximum absorption wavelength of the

sensitive material in the visible range was found to be in the range around 650 nm to 690 nm.

Furthermore, the spectroscopic sensitivity of the sensitive material was measured in the range of 450 nm to 750 nm by using a monochrometer, and the results as shown in Figure 2 were obtained.

Even if a light-emitting diode or He-Ne laser was used as a light source, the sensitive material was found to withstand providing sufficient practical sensitivity.

Application Example 13

On an aluminum plate, the surface of which was treated by sandblasting, a solution prepared by compounding a styrene:n-butyl methacrylate:methacrylic acid copolymer (styrene:n-butyl methacrylate = 1:2, acid number of 250), azo pigment example No. 35 and 2-phenyl-1-ethylindole-3-aldehyde-1,1-diphenylhydrazone in the weight ratio of 1.5:0.2:1.1 and dissolving (resin and hydrazone) or dispersing (azo pigment) in dioxane was coated and dried to obtain a 6 μm thick film and form a single-layer sensitive material, the electrophotography characteristics of which were measured by the same electrostatic paper tester as that used in the Application Example 1. The results obtained were as follows.

Voltage applied: +6 KV

$V_0 = 520 \text{ V}$

$E_t = 4.1 \text{ lux} \cdot \text{sec}$

Furthermore, an image on the sensitive material was visualized with a developer (toner), treated with an alkaline

aqueous solution for treatment (e.g., 3% triethanolamine, 10% ammonium carbonate, 15% polyethylene glycol with a mean molecular weight of 190-210, 5% benzyl alcohol) to wash off nonadhering portions of the toner easily and washed subsequently with water containing sodium silicate to prepare a printing original plate easily.

The printing original plate prepared was used to carry out offset printing, and it was found to withstand printing of 100 thousand copies.

Incidentally, the optimal amount of light exposure (light source: halogen lamp) to obtain the image visualized with the toner was 150 lux·sec, and at the time of printing original preparation, the direct plate preparation method to use no underplate material was carried out.

Brief explanation of the figures

Figure 1 is an IR spectrum of the diamine compound in Synthetic Example 1, and Figure 2 is a spectroscopic sensitivity curve of the sensitive material of this invention prepared in the Application Example 12.

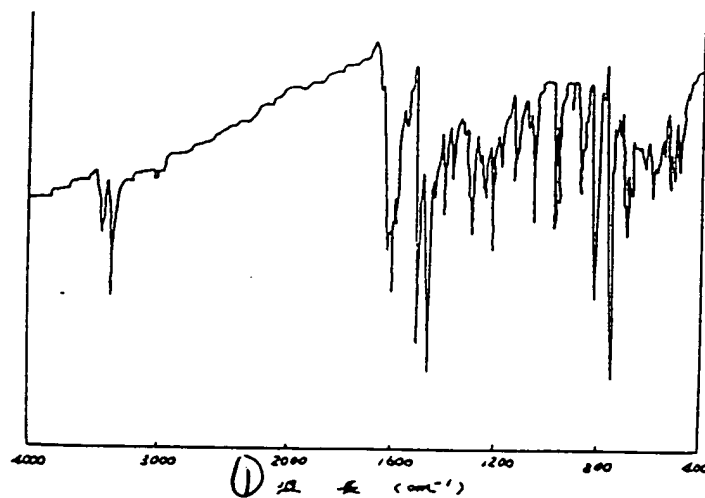


Figure 1. IR spectrum of the diamine base

Key: 1 Wavelength [sic; wavenumbers] (cm⁻¹)

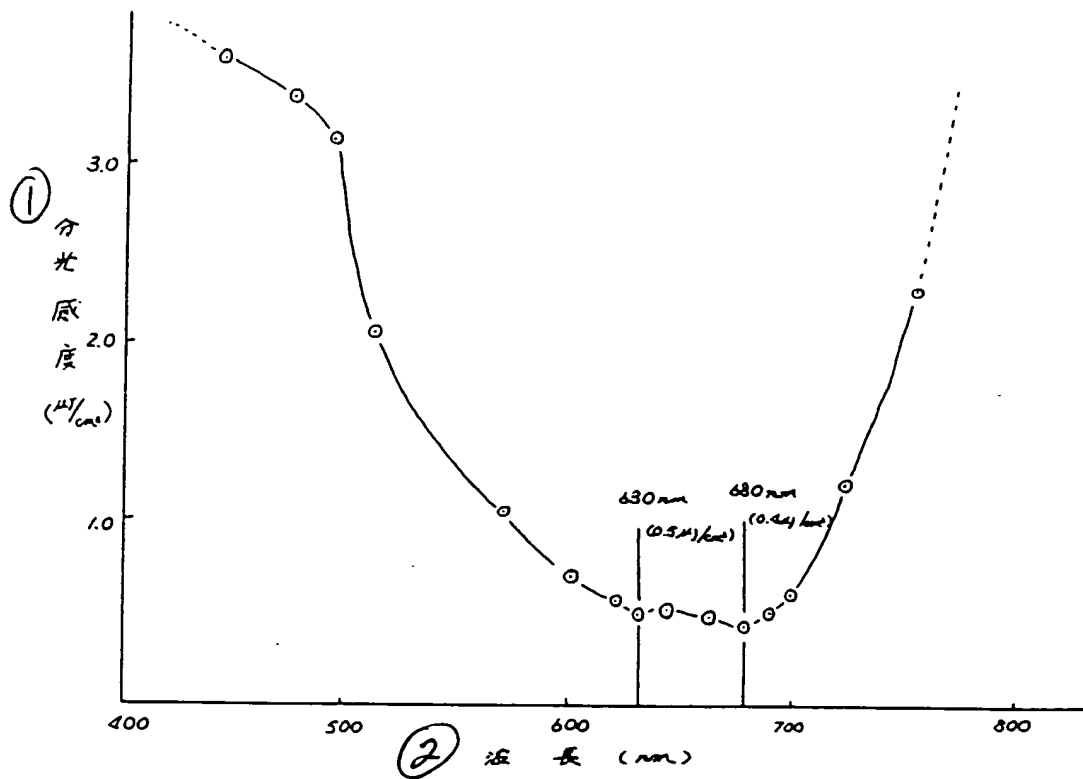


Figure 2. Spectroscopic sensitivity of the sensitive material of this invention.

Key: 1 Spectroscopic sensitivity ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
 2 Wavelength (nm)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-40948

⑮ Int.Cl.⁴

G 03 G 5/06

識別記号

3 4 9

庁内整理番号

7381-2H

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全19頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑰ 特 願 昭62-197736

⑱ 出 願 昭62(1987)8月7日

⑲ 発 明 者 榎 本 和 弘 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

⑳ 発 明 者 拝 野 耕 造 京都府長岡京市開田1丁目6番6号 三菱製紙株式会社京都工場内

㉑ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

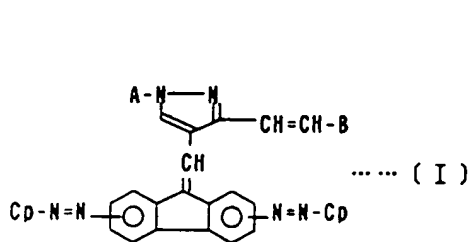
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に、下記一般式(I)で示されるアゾ顔料を含有する感光層を有することを特徴とする電子写真感光体。

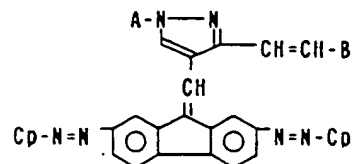


(式中、A、Bは置換基を含んでもよいアール基、置換基を含んでもよい複素環基、アルキル基を示し、CDはカップラー残基を示す。)

(2) 前記感光層が、キャリア移動物質と、キャ

リヤー発生物質とを含有し、当該キャリア発生物質が前記一般式(I)で示されるアゾ顔料である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。

(3) 前記一般式(I)で示されるアゾ顔料が、下記構造式で示される化合物である特許請求の範囲第1項記載の電子写真感光体。



(式中A、B、CDは第1項と同義である。)

3. 発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明は、電子写真感光体に関し、詳しくは、アゾ顔料を含有する感光層を有する新規な電子写真感光体に関する。

更に、詳しくは、高感度にして且つ繰り返し使

用に適した高耐久性感光体に関する。

(B) 従来技術及びその問題点

従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電体を主成分とする感光層を有するものが広く知られていた。

しかし、これらは感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等において必ずしも満足し得るものではなく、また特に、セレンおよび硫化カドミウムは、毒性の為に、製造上、取り扱い上にも制約があった。

一方、有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は、製造が比較的容易であること。また一般にセレン感光体に比べて、熱安定性が優れていることなど多くの利点を有し、近年多くの注目を集めている。

このような、有機光導電性化合物としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールがよく知られており、これと2,4,7-トリニトロ-9-フルオレン等のルイス酸とから形成される電荷移動錯体を主成分とする感光層を有する電子写真感光体は、感度および耐久性において必ずしも満足できるも

のではない。

一方、キャリア発生機能とキャリア移動機能とをそれぞれ別個の物質に分担させるようにした積層型あるいは分散型の機能分離型感光体は、各々の材料の選択範囲が広く、帯電特性、感度、耐久性等の電子写真特性において任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作成し得るという利点をもっている。

従来、キャリア発生物質あるいはキャリア移動物質として種々のものが提案されている。

たとえば、無定形セレンから成るキャリア発生層とポリ-N-ビニルカルバゾールを主成分とするキャリア移動層とを組み合わせた感光層を有する電子写真感光体が実用化されている。

しかし、無定形セレンから成るキャリア発生層は耐久性に劣るという欠点を有する。

また、有機染料や顔料をキャリア発生物質として用いることが、種々提案されており例えばモノアゾ顔料やビスアゾ顔料を感光層中に含有する電子写真感光体として、特公昭48-30513

号公報、特開昭52-4241号公報、特開昭54-46558号公報、特公昭56-11945号公報等がすでに公知である。

しかし、これらのアゾ顔料は、感度、残留電位あるいは繰り返し使用した場合の安定性等の特性において必ずしも満足し得るものではなく、また、キャリア移動物質の選択範囲も限定されるなど、電子写真プロセスの幅広い要求を十分に満足させるものは、未だ得られていないのが実情である。

(C) 発明の目的

本発明の目的は、熱および光に対して安定で且つキャリア発生能に優れたアゾ顔料を含有する電子写真感光体を提供することにある。

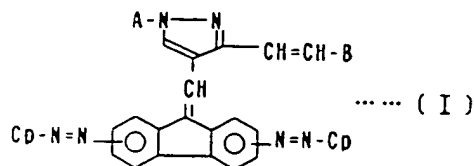
本発明の他の目的は、高感度にして残留電位が小さく、且つ繰り返し使用してもそれらの特性が変化しない、耐久性の優れた電子写真感光体を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、広範なキャリア移動物質との組み合わせにおいても、有効にキャリア発生物質として作用し得るアゾ顔料を含有す

る電子写真感光体を提供することにある。

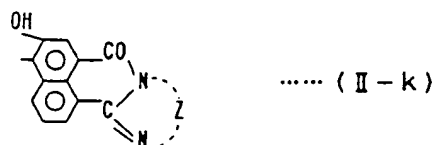
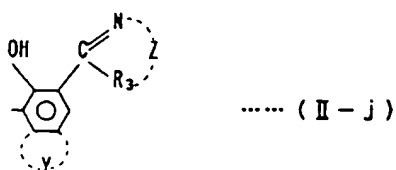
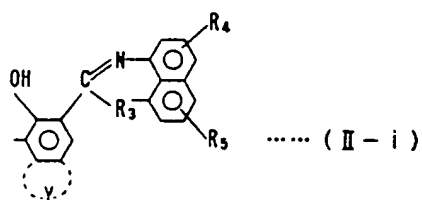
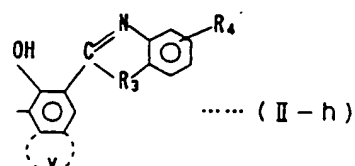
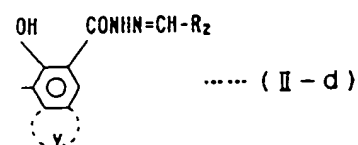
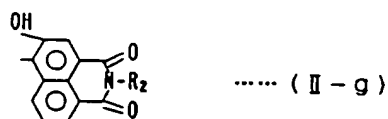
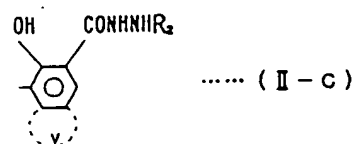
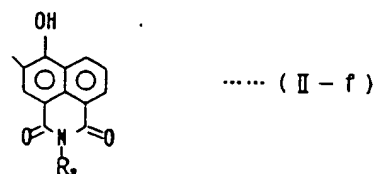
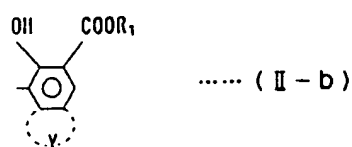
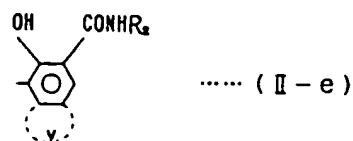
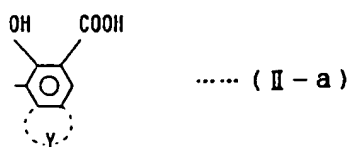
(D) 発明の構成

本発明者らは、以上の目的を達成すべく鋭意研究の結果、下記一般式(I)で示されるアゾ顔料が感光体の有効成分として働き得ることを見出し、本発明を完成したものである。



(式中、A、Bは置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、アルキル基を示し、C、Dはカップラー残基を示す。)

C、Dは、ジアゾ基と反応するカップラーの残基を示すが、特に下記一般式(II)で示される構造のカップラー残基が有効である。



(以下余白)

(式中Yはベンゼン環と縮合してナフタレン、アントラセン環などの多環式芳香族環または、ベンゼン環と縮合してカルバゾール環、ベンゾカルバゾール環、ジベンジフラン環などの複素環を形成するに必要な原子群を示す。R₁は置換されても良いアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、1-オクチル基、ベンジル基、p-クロルベンジル基、3,4ジクロルベンジル基、p-メチルベンジル基、2-フェニルエチル基、α-ナフチルメチル基、β-ナフチルメチル基)アリール基(例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、ブロムフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ニトロフェニル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基、N,N-ジメチルアミノフェニル基、α, α, α-トリフロロメチルフェニル基、メチルチオフェニル基、α

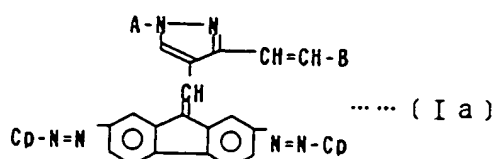
ーナフチル基、β-ナフチル基等) R₂はR₁と複素環基、(例えばチアゾリル基、5-ニトロチアゾリル基、カルバゾリル基、インドリル基、ピロリル基、アクリジル基、ベンゾ(b)チオフェニル、ベンゾインミダゾリル基、オキサゾリル基、クロロオキサゾリル基、トリアゾリル基、ピペリジル基、ピリジル基、キリノル基)を示す。R₃はO、S、-NH-を示し、R₄、R₅は水素、置換されても良いアルキル基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、アセチル基、シアノ基、ハロゲンを示す。

Zは5員環、6員環を形成するのに必要な鎖式炭化水素である。)


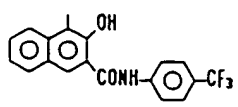

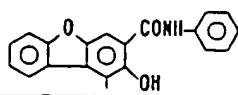

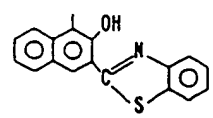

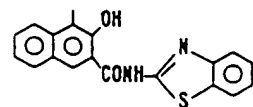

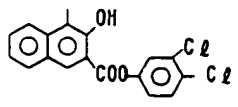
すなわち、本発明においては、前記一般式(I)で示されるアゾ顔料を、電子写真感光体の感光層を構成する光導電性物質として用いることにより、また本発明のアゾ顔料の優れたキャリア発生能のみを利用し、これをキャリアの発生と移動とをそれぞれ別個の物質で行なういわゆる機能分離型電子写真感光体のキャリア発生物質として用


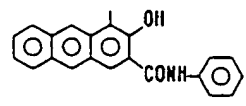

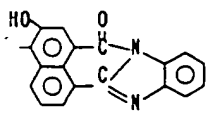

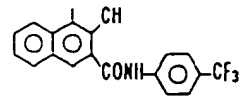
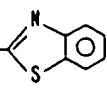
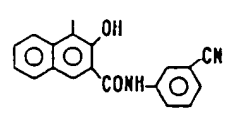
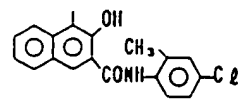
いることにより、皮膜物性に優れ、電荷保持力、感度、残留電位等の電子写真特性に優れ、且つ繰り返し使用した時にも、疲劣劣化が少ない上、熱あるいは光に対しても上述の特性が変化することがなく、安定した特性を発揮し得る電子写真感光体を作成することが出来る。前記一般式で示される本発明に有用なアゾ顔料の具体例としては、例えば次の構造式を有するものが、挙げられるが、これによって本発明のアゾ顔料が限定されるものではない。


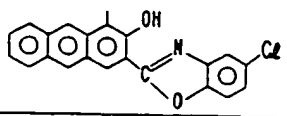


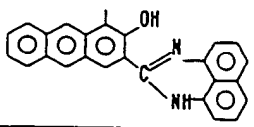


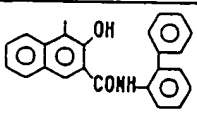


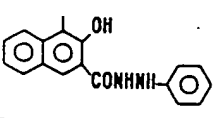


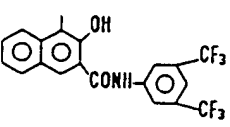
例示アゾ顔料



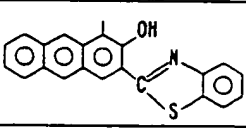


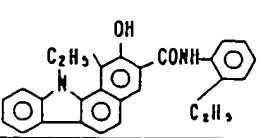


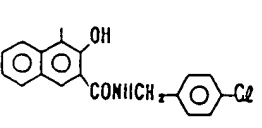


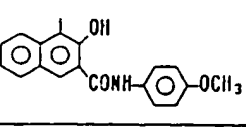


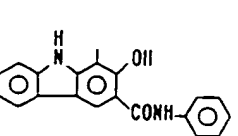




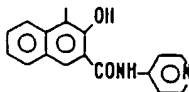


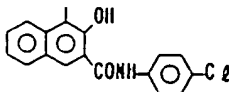


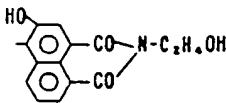


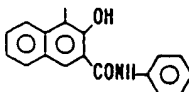


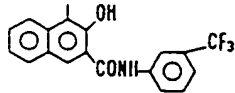
例示アゾ顔料	A	B	Cd
1	-CH ₃		
2	-CH ₃		
3	-CH ₃		
4	-Cl		
5	-CH ₃		



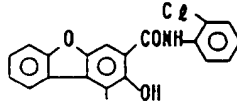
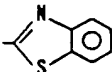

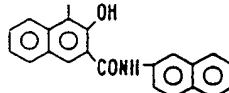
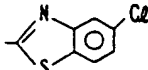

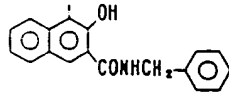


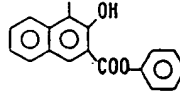


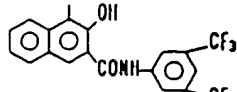
例示アゾ顔料	A	B	C D
6	-CH ₃		
7	-CH ₃		
8	-CH ₃		
9	-CH ₃		
10	-CH ₃		



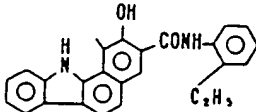
例示アゾ顔料	A	B	C D
11	-CH ₃		
12	-CH ₃		
13	-CH ₃		
14	-CH ₃		
15	-CH ₃	-C ₂ H ₅	

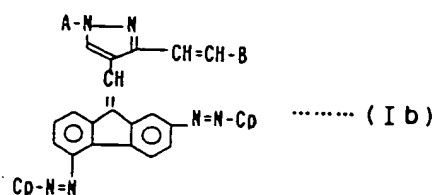
例示アゾ原料	A	B	C D
16	$-\text{C}_2\text{H}_5$		
17			
18			
19			
20			


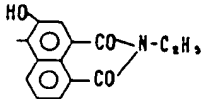


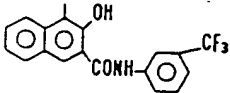

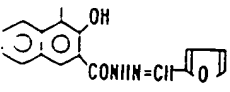


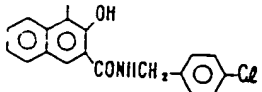


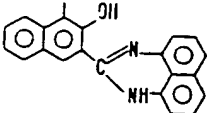
例示アゾ原料	A	B	C D
21			
22			
23			
24			
25			

例示アゾ顔料	A	B	C D
26			
27			
28			
29			
30			

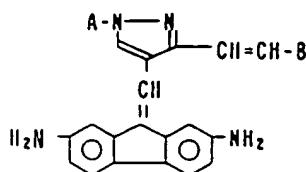
例示アゾ顔料	A	B	C D
31			
32			
33			
34			
35			

例示アゾ顔料	A	B	Cp
36			



例示アゾ顔料	A	B	Cp
37	-CH ₃		
38			
39		-C ₂ H ₅	
40			
41			

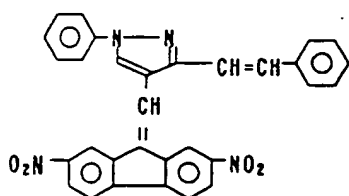
前記一般式(I)で示されるアゾ顔料は一般式



で示される2箇のアミノ体を常法によってアゾ化し、次いで対応するカップラーをアルカリの存在下でカップリングするか、または前述の2箇のアミノ体のジアゾニウム塩をホウフッ化塩あるいは塩化亜鉛複塩等の形で、一旦単離した後、適当な溶媒(例えばN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシド、エタノール、ジオキサン)中で、有機系もしくは無機系アルカリの存在下でカップラーとカップリング反応させることにより容易に合成することができる。

次に、本発明で用いるアゾ顔料の代表例についてその合成法を示す。

熱還流を行なう。熱時橙色になった析晶物を濾取し、メタノールで十分洗浄し、アセトンで熱洗を行ない、下記構造式で示されるジニトロ体をほぼ定量的に得る。



(融点298.5~300℃)

(1-3) このようにして得たジニトロ体を氷酢酸と還元鉄で還元を行ない、上記構造式のジアミノ体(融点308~309.5℃)を得る。

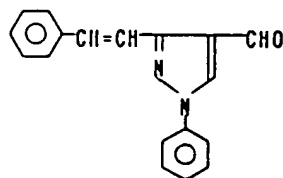
再結晶溶媒はエタノールを用いた。

尚、このジアミノ体のIR(KBr錠剤法)を第1図に示した。

合成例(例示アゾ顔料No20)

(1-1) ベンザールアセトンとフェニルヒドラジンの等モルをエタノール中で微量の氷酢酸の存在化反応させてベンザールアセトン-フェニルヒドラゾン(融点161.5~163.0℃)を得る。このようにして得たヒドラゾンをオキシ塩化リンとジメチルホルムアミドを用いて下記構造式で示されるピラゾール化合物を得る。

(再結晶溶媒: エタノール)



(融点129.5~131.0℃)

(1-2) このようにして得たピラゾールのアルデヒド体と、2,7-ジニトロフロレンをn-ブチルアルコール中で少量のピペリジンを加えて、加

(1-4) 上記ジアミノ体0.9gと1規定塩酸10cc及びジメチルホルムアミドの10ccスラリー状溶液中に亜硝酸ソーダ0.32gを最小限の水に溶かした溶液を氷冷化加えて、約2時間反応させた。

次いで活性炭を加えて濾過し、ジアゾニウム溶液で作成した。

カップリング成分として下記構造の2-ヒドロキシ-N-(3,5-ジ(α,α,α-トリフロロメチル)フェニル)-3-ナフトエ酸アミド(融点236.5~239℃)1.7g、トリエタノールアミン4.0gをジメチルホルムアミド100ccに溶解し、0~5℃に冷却した。

次いで上記ジアゾニウム塩溶液をカップラー溶液中に滴下し、生成した黒青色のペースト状液を0~10℃に保ち、更に3時間攪拌を行なった。生成した沈澱物を濾過し、アセトンで洗浄後、熱水で十分洗浄し、最後にアセトンで熱洗を繰り返す、次いで80℃で約5時間乾燥後、1.72(g)のやや金属光沢を有する黒色粉末を得た。

分解点は350℃以上であった。

他の本発明のアゾ顔料も上記合成例に準じて得る事が出来る。

本発明の電子写真感光体は、前記一般式(I)で表わされるアゾ顔料を1種または2種以上含有する感光層を有する。種々の形態の感光層が周知であるが、本発明の電子写真用感光体の感光層はそのいずれにあってもよい。通常次に例示するタイプの感光層である。

- ①アゾ顔料からなる感光層
- ②アゾ顔料をバインダー中に分散させた感光層
- ③アゾ顔料を周知の電荷移動物質中に分散させた感光層
- ④前記①～③の感光層を電荷発生層とし、これに周知の電荷移動物質を含む電荷移動層を積層した感光層

前記一般式で表わされるアゾ顔料は、光を吸収すると極めて高い効率で電荷キャリアを発生する。発生したキャリアはアゾ顔料を媒体として移動することもできるが、周知の電荷移動物質を

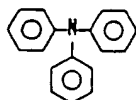
媒体として移動させる方が好ましい。この点から③及び④の形態の感光層がとくに好ましい。

電荷移動物質は一般に電子の移動物質とホールの移動物質の2種類に分類されるが、本発明の感光体の感光層には両者とも使用することができ、同種の機能を有するものの混合物又、異種の機能を有するものの混合物をも使用できる。電子の移動を有する物質としては、ニトロ基、シアノ基、エステル基等の電子吸引基を有する電子吸引性化合物であり、これらのものとして例えば、2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレノン等のニトロ化フルオレノン、あるいはテトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレン、2, 4, 5, 7-テトラニトロキサントン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン等の化合物や、これら電子吸引性化合物を高分子化したもの等があげられる。

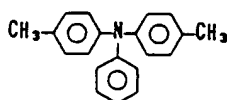
また、ホールの移動媒体としては、電子供与性の有機光導電性化合物としては、例えば次のようなものがあげられる。

芳香族アミン系化合物

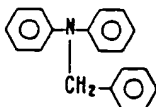
1-1)



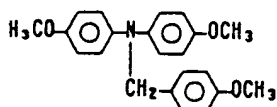
1-2)



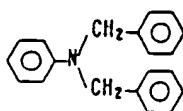
1-3)



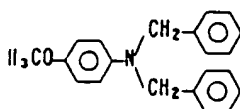
1-4)



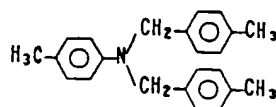
1-5)



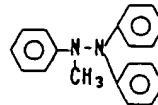
1-6)



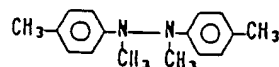
1-7)



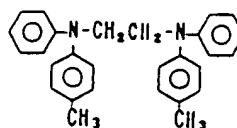
1-8)



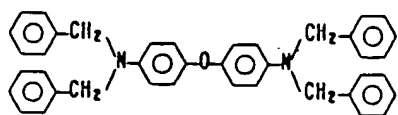
1-9)



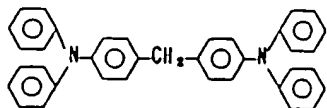
1-10)



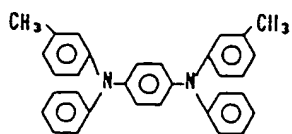
1-11)



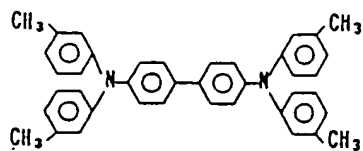
1-12)



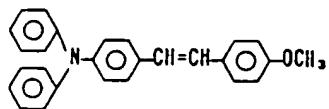
1-13)



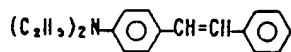
1-14)



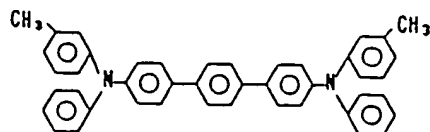
1-18)



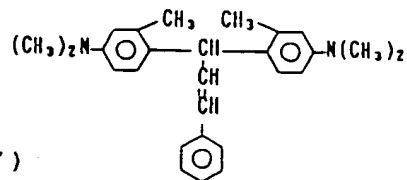
1-19)



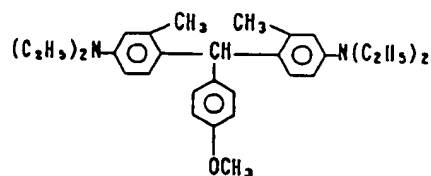
1-15)



1-16)

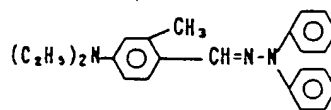


1-17)

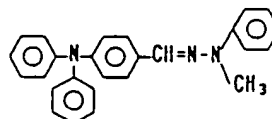


ヒドラゾン系化合物

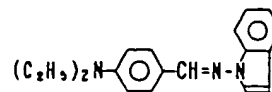
2-1)



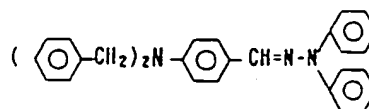
2-2)



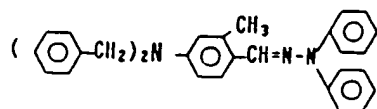
2-3)



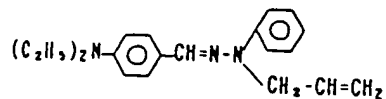
2-4)



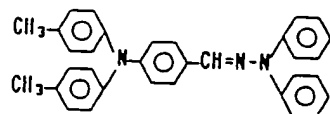
2-5)



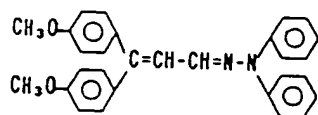
2-6)



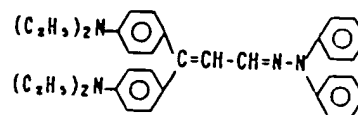
2-7)



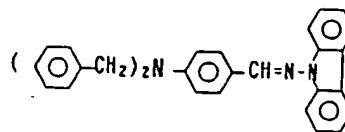
2-8)



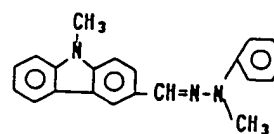
2-9)



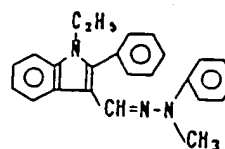
2-10)



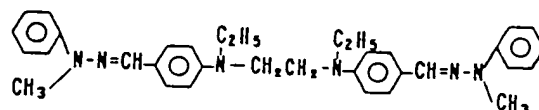
2-11)



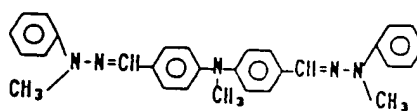
2-12)



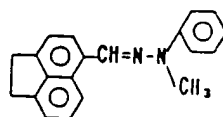
2-13)



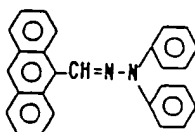
2-14)



2-15)

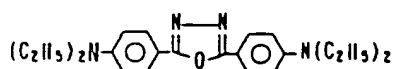


2-16)

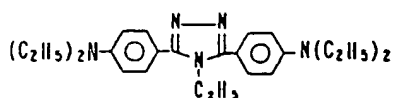


複素環系化合物

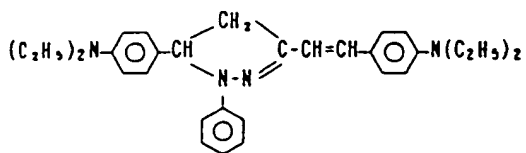
3-1)



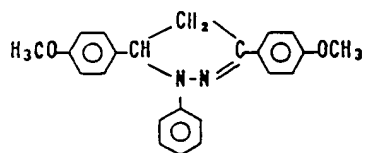
3-2)



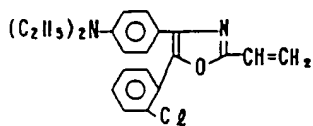
3-3)



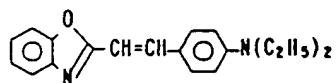
3-4)



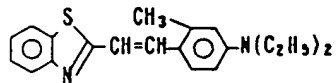
3-8)



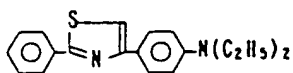
3-9)



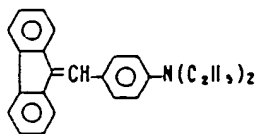
3-10)



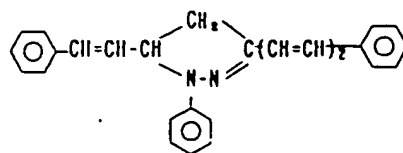
3-11)



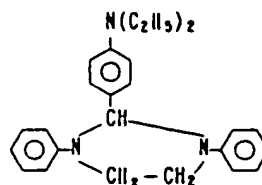
3-12)



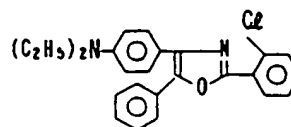
3-5)



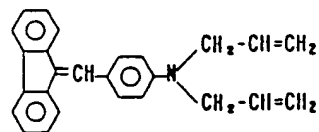
3-6)



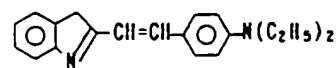
3-7)



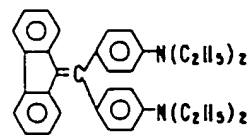
3-13)



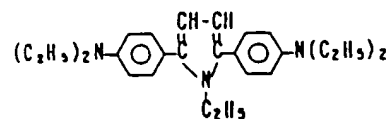
3-14)



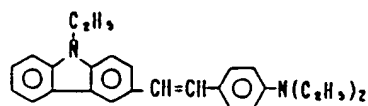
3-15)



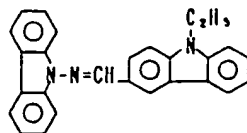
3-16)



3-17)



3-18)



などをあげることができる。その他高分子化合物として、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリグリシジルカルバゾール、ポリビニルアセナフチレン、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂、なども用いることができる。

キャリア移動物質は、ここに記載したものに限定されるものではなく、その使用に際してはキャリア移動物質を1種あるいは2種類以上混合して用いることができる。

本発明電子写真用感光体は常法に従って製造することができる。

例えば前記①のタイプの感光層を有する電子写真用感光体は、前記一般式(I)で表わされるアゾ顔料を適当な媒体中に溶解ないし分散させて得られる塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥し、通常数0.1 μ m～数10 μ mの膜厚の感光層を形成させることにより製造することができる。

塗布液調製用の媒体としては、n-ブチルアミ

ン、エチレンジアミン等のアゾ顔料を溶解する塩基性溶剤あるいは、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類：メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類：トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素：N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒：メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類：酢酸エチル、酢酸メチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル類：ジクロルエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素などのアゾ顔料を分散させる媒体が挙げられる。

アゾ顔料を分散させる媒体を用いる場合には、アゾ顔料を粒径5 μ m以下、好ましくは3 μ m以下、最適には1 μ m以下に微粒子化する必要がある。

また、感光層が形成される導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。

具体的には、例えばアルミニウム、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネ

ート物、蒸着物が挙げられる。

更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙等が挙げられる。

また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。

前記①のタイプの感光層を形成させる際に用いられる塗布液にバインダーを溶解させれば、前記②のタイプの感光層を有する電子写真用感光体を製造することができる。

この場合、塗布液の媒体はバインダーを溶解するものであることが好ましい。

バインダーとしては、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物の重合体および共重合体、フェノキシ樹脂、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネイト、ポリエステル、セルローズエステル、セルロースエーテル、アチラル樹脂、エポキシ

樹脂、アクリルポリオール樹脂等の各種ポリマーが挙げられる。

バインダーの使用量は、通常アゾ顔料に対し0.1～5重量倍の範囲である。

なお、このタイプの感光層を形成させるにあたっては、アゾ顔料をバインダー中に細かい、例えば粒径3 μ 以下、とくに1 μ 以下の微粒子状態で存在させることが好ましい。

同様に、前記①のタイプの感光層を形成させる際に用いられる塗布液に電荷移動媒体を溶解させれば、前記③のタイプの感光層を有する電子写真用感光体を製造することができる。

電荷移動媒体としては先に例示したものをいずれも使用することができる。

ポリビニルカルバゾール、ポリグリシジルカルバゾール等のそれ自身バインダーとして使用できる電荷移動媒体はともかく、他のものはバインダーを使用することが好ましい。

バインダーとしては、先に例示したものがいずれも使用できる。

電荷移動層の形成は前記③の感光層を形成するのと同様に行なわれる。すなわち、前記③の感光層を形成するための塗布液からアゾ顔料を除いたものを塗布液として使用すればよい。

通常電荷移動層は5～50 μ の厚さである。

勿論、本発明電子写真用感光体の感光層は周知の増感剤を含んでいてもよい。

好適な増感剤としては、有機光導電性物質と電荷移動錯体を形成するルイス酸や染料色素が挙げられる。

ルイス酸としては、例えばクロラニル、2,3-ジクロルー1,4-ナフトキノ、2-メチルアントラキノ、1-ニトロアントラキノ、1-クロルー5-ニトロアントラキノ、2-クロルアントラキノ、フェナトレンキノの様なキノ類、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラセン、インダンジオン、3,5-ジニトロベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロルナフタル酸

この場合、バインダーの使用量はアゾ顔料に対し通常0.5～100重量倍の範囲であり、また電荷媒体の使用量はバインダーに対し普通0.2～3.0重量倍、好ましくは0.3～1.2重量倍の範囲である。それ自身バインダーとして使用できる電荷移動媒体の場合には、アゾ顔料に対し普通1～10重量倍用いられる。

このタイプの感光層も前記③のタイプの感光層同様、アゾ顔料を電荷移動媒体及びバインダー中に微粒子状態で存在させることが好ましい。

前記①～③のタイプの感光層上に電荷移動媒体を適当な媒体に溶解させて得られる塗布液を塗布、乾燥し電荷移動層を形成させれば、前記④のタイプの感光層を有する電子写真用感光体を製造することができる。

この場合、前記①～③のタイプの感光層は、電荷発生層の役割を果たす。電荷移動層は必ずしも電荷発生層の上部に設ける必要はなく、電荷発生層と導電性支持体の間に設けてもよい。

しかし、耐久性の点から前者の方が好ましい。

無水物等の酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタルマロンジニトル、4-ニトロベンザルマロンニトリル等のシアノ化合物；3-ベンザルフラリド、3-(α -シアノー-p-ニトロベンザル)フラリド、3-(α -シアノー-p-クロルベンザル)フラリド類等の電子吸引性化合物が挙げられる。

染料としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン染料、メチレンブルーなどのチアジン染料、キニザリン等のキノン染料およびシアニン染料やビリリウム塩、チアビリリウム塩、ベンゾビリリウム塩等が挙げられる。

この他にもセレン、セレン-ヒ素合金などの無機光導電性微粒子、銅-フタロシアニン顔料、ベリレン顔料などの有機光導電性顔料を含有していてもよい。

更に、本発明電子写真用感光体の感光層は成膜性、可撓性、機械的強度を向上させるために周知の可塑剤を含有していてもよい。可塑剤としては、

フタル酸エステル、りん酸エステル、エポキシ化合物、塩素化パラフィン、塩素化脂肪酸エステル、アルキル化ナフタリンなどの芳香族化合物などが挙げられる。

また、必要に応じて接着層、中間層、絶縁感光体保護層を有していてもよいことはいうまでもない。

本発明のアゾ顔料を用いた感光体は高感度であり、感色性も良好であり、繰返し使用した場合、感度、帯電性の変動が少なく、光疲勞も少なく、耐久性もきわめてすぐれたものである。

更に本発明感光体は電子写真複写機のほか、レーザー、ブラウン管(CRT)、発光ダイオード(LED)を光源とするプリンターの感光体など電子写真の応用分野にも広く用いることができる。

(E) 実施例

次に本発明を実施例により更に具体例に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

即ち、帯電器-6KVの電圧を印加して5秒間コロナ放電により感光層を帯電せしめその時の電位 V_0 (-V)、次いで感光層表面における照度が 301 lux となる状態でハロゲンランプよりの光を照射して感光層の表面電位を $1/2$ に減衰せしめるのに必要な露光量 $E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{sec}$)を求めた。

また $501\text{ lux} \cdot \text{秒}$ の露光量で露光せしめた後の表面電位、即ち残留電位 E_{50} (-V)を求めた。同様の測定を500回繰返して行なった。尚、残留電位の検電光としてタングステンランプを光源として 3001 lux で0.3秒間更に照射露光を行ない完全に残留電位を0にした。

結果は第1表に示す通りである。

(以下余白)

実施例1

アルミニウム箔をラミネートしたポリエステルフィルム(大同化工製アルベット85、アルミニウム膜厚 10μ)より成る導電性支持体上に例示アゾ顔料No27の2gとブチラール樹脂(電気化学工業製K-3000)1gとをテトラヒドロフラン 100 ml に加えてペイントコンディショナー中で約1時間分散せしめて得られるアゾ顔料分散液を、前記中間層上に乾燥後の膜厚が 0.3μ となるように塗布乾燥してキャリア発生層を形成し、更にキャリア移動物質N、N-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1、1-ジフェニルヒドРАЗОН5gをポリアリレート樹脂6gと共に、モノクロルベンゼン 50 ml に溶解した溶液を乾燥後の膜厚が 19μ となるように塗布乾燥してキャリア移動層を形成し、本発明の電子写真感光体を作製した。本感光体を室温 30°C で暗所で、一週間保管した後、本電子写真感光体を静電紙試験装置「SP-428」(川口電機製作所製)に装着し、以下の特性試験を行なった。

第1表

	第1回目	第500回目
V_0 (-V)	960	940
$E_{1/2}$ ($\text{lux} \cdot \text{sec}$)	1.4	1.4
E_{50} (-V)	0~5	0

実施例2~10

キャリア発生物質として、各々例示アゾ顔料No1、No4、No6、No11、No12、No21、No27、No35、No40を用いたほかは、実施例1と同様にして合計9種類の本発明電子写真感光体を作成し、その各々について同様の特性試験を行なった。

結果は第2表に示す通りである。

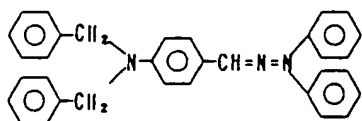
(以下余白)

第 2 表

実 施 例	アソ顔料	第 1 回 目			第 1000 回 目		
		V ₀ (-V)	E _{1/2} (lux · sec)	E ₉₀ (-V)	V ₀ (-V)	E _{1/2} (lux · sec)	E ₉₀ (-V)
2	例示アソ顔料No 1	870	4.9	25	860	4.8	40
3	" No 4	890	3.8	15	870	3.9	25
4	" No 6	915	2.2	10	900	2.2	15~20
5	" No 11	850	4.8	25~30	810	5.0	40~45
6	" No 12	810	3.2	20	800	3.3	35~40
7	" No 21	870	5.4	15	850	5.6	50
8	" No 27	900	1.8	10	880	1.7	20
9	" No 35	820	1.3	0~5	790	1.3	5~10
10	" No 40	790	2.2	0~5	740	2.1	5

実施例 11

アルミニウムより成る直径60mmのドラムの外側表面上に、例示アソ顔料No 20の2gをポリアリレート樹脂（ユニチカ製）2gを溶解したテトラヒドロフラン50ccに加えてペイントコンディショナーを用いて約3時間分散せしめ、ついでこの分散液に、テトラヒドロフラン150ccを加えて再度分散を行なった。このようにして得た分散液を、乾燥後の膜厚が0.4μとなるように塗布乾燥してキャリア発生層を形成した。このキャリア発生層上に構造式N、N-ジベンジルアミノベンズアルデヒド-1, 1-ジフェニルヒドラゾン10gをポリカーボネート樹脂



（帝人化成製パンライトK-1300）12gと共に1, 2-ジクロロエタン100ccに溶解した

溶液を、乾燥後の膜厚15μとなるように塗布乾燥してキャリア移動層を形成し、本発明に係るドラム型電子写真感光体を作製した。

この電子写真感光体を市販の事務用電子複写機の当社改造機に装着し、複写画像を形成せしめたところ、コントラストが高くて原稿に忠実でかつ鮮明な可視像が得られた。

又、複写を連続して1000回繰り返したが、最後まで第1回目と同等の可視像が得られた。

実施例 12

実施例11で得たドラム型電子写真感光体の反射スペクトルを積分球を装置した分光光度計（島津製UV-365）より測定し、本感光体の可視部に於ける最大吸収波長は650nmから690nm付近にある事が判明した。

更に本感光体の450nm~750nmの間の分光感度をモノクロメーターを用いて測定し、その結果を第2図に示した。

光源として発光ダイオード、He-Neレーザーを用いても十分実用感度に耐えうる感光体であ

る事がわかった。

実施例13

砂目立した表面酸化のA₁板上にスチレン：n-ブチルメタクリレート：メタクリル酸共重合体（スチレン：n-ブチルメタクリレート＝1：2重量比、酸価250）と例示アゾ顔料No35及び2-フェニル-1-エチルインドール-3-アルデヒド1，1-ジフェニルヒドラゾンを1.5：0.2：1.1の重量比で配合し、これをジオキサン中で、溶解（樹脂成分、ヒドラゾン化合物）分散（アゾ顔料）した液を塗布乾燥し、膜厚6μmの層型感光体について前述の静電機試験装置により電子写真特性試験を行なった。

加電圧+6KV

V₀＝520Volt

E₁/2＝4.1lux・sec

であった。

又、本感光体を現像剤（トナー）で可視像化し、次いでアルカリ性処理水溶液（例えば3%トリエタノールアミン、10%炭酸アンモニウム、15

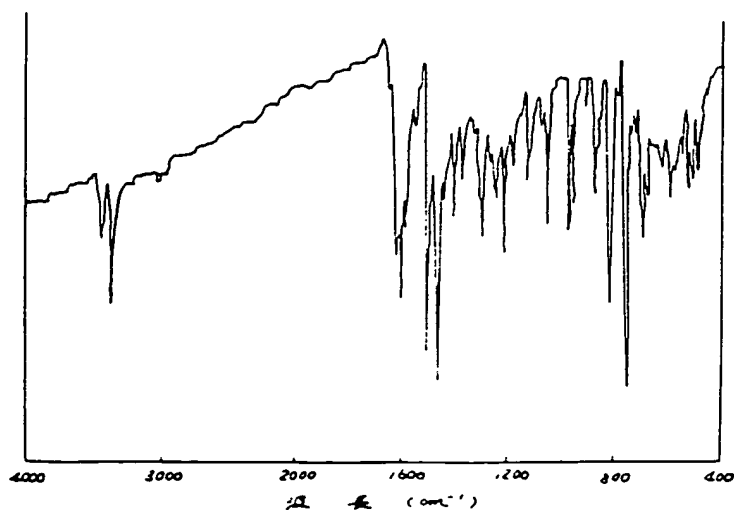
%平均分子量190～210のポリエチレングリコール、5%ベンジルアルコール）で処理するとトナー非付着部は容易に溶出し、次いでケイ酸ソーダを含んだ水で水洗いすることによって印刷原版が容易に作成することができた。

この原版を用いてオフセット印刷を行なうと約10万枚の印刷にも耐える事がわかった。

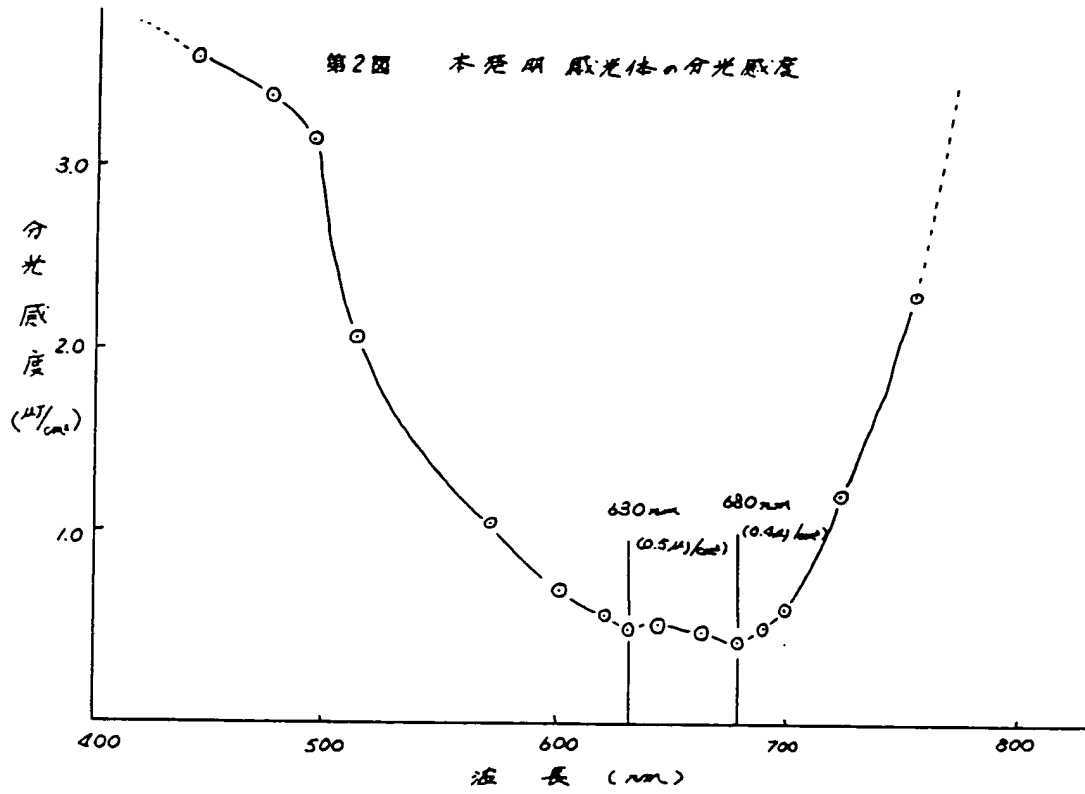
尚、トナー可視像を得る為の（光源：ハロゲンランプ）最適露光量150lux・secで、又、印刷原版を作成する際、版下材料を用いずダイレクト製版により行なった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、合成例1におけるジアミノ化合物のIRスペクトル図であり、第2図は、実施例12における本発明の感光体の分光感度曲線である。



第1図 ジアミノ化合物のIRスペクトル



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成6年(1994)4月8日

【公開番号】特開平1-40948

【公開日】平成1年(1989)2月13日

【年通号数】公開特許公報1-410

【出願番号】特願昭62-197736

【国際特許分類第5版】

G03G 5/06 349 9221-2H

手続補正書 (自発)

平成 5年 6月 22 日

特許庁長官殿



1. 事件の表示 昭和62年 特許願第197736号

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内三丁目4番2号

名 称 (598) 三菱製紙株式会社

代表者 内 村 茂



連絡先 〒125 東京都葛飾区新堀6丁目2番1号

三菱製紙株式会社 特許部

☎ (3627) 9330

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書、第25頁第8行目の

「下記構造の」を削除する。

(2) 明細書、第43頁第1～2行目の

「塩基性溶剤」を

「強塩基性溶剤」に補正する。

(3) 明細書、第46頁第8行目の

「前記⑤」を

「前記②」に補正する。

(4) 明細書、第47頁第18～19行目の

「3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフェ
ノン」を

「3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフ
ェノン」に補正する。

(5) 明細書、第49頁第3行目の

「芳香族化合物」を

「化合物」に補正する。

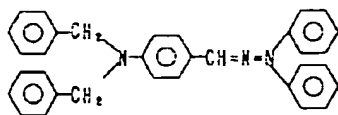
(6) 明細書、第49頁第5～6行目の

「絶縁感光体保護層」を

「絶縁性感光体保護層」に補正する。

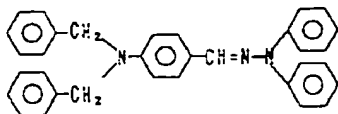
(7) 明細書、第54頁第13行目のポリカーボネート樹脂の下の化学式

「



」を

「



」

に補正する。